(1) Nº de publication :

2 411 219

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE (A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

PARIS

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

₁₀ N° 78 33522

- - Déposant : Société dite : BASF Aktiengesellschaft, résidant en République Fédéral d'Allemagne.
 - (72) Invention de :
 - (73) Titulaire : Idem (71)
 - Mandataire : Office Blétry.

La présente invention se rapporte à des colorants méthiniques, à leur préparation et à leurs utilisations.

Les colorants selon l'invention répondent à la formule générale I

10

dans laquelle

les symboles à représentent des groupes aryle ou hétéroaryle identiques ou différents,

A représente un anion,

15 R représente l'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle, et

X représente un pont, les groupes méthine étant fixés en position alpha ou gamma .

Les groupes A sont par exemple des groupes phényle éventuellement substitués par du fluor, du chlore, du brome,

20 des groupes cyano, nitro, hydroxy, alcoxycarbonyle, carbamoyle lui-même éventuellement substitué à l'azote, alkyle, alcoxy, amino lui-même éventuellement substitué, des groupes naphtyle, styryle, furyle, thiényle, pyridyle, indolyle, benzofuryle, benzothiényle, pyrazolyle, oxazolyle, thiazolyle, triazolyle, oxdiazolyle, thiadiazolyle, benzimidazolyle, indazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, carbazolyle, phénothiazinyle ou phénoxazinyle, éventuellement substitués par des groupes alkyle, alcoxy, hydroxy, carboxy ou amino substitué.

Comme exemples particuliers de groupes A, on peut citer les suivants:

Chlorophényle, bromophényle, cyanophényle, nitrophényle, méthoxycarbonylphényle, éthoxycarbonylphényle, hydroxyphényle, aminocarbonylphényle, diméthylaminocarbonylphényle, diéthylaminocarbonylphényle, méthylphényle, éthylphényle, cyclohexyl
phényle, phénylphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, butoxyphényle, phénoxyphényle, aminophényle, méthylaminophényle, éthylaminophényle, phénylaminophényle, cyanéthylaminophényle, diméthylaminophényle, phénylaminophényle, cyanéthylaminophényle, diméthylaminophényle,

diméthylaminochlorophényle, diméthylaminométhylphényle, diméthylaminométhoxyphényle, diméthylaminonitrophényle, diméthylaminocarbométhoxyphényle, diéthylaminophényle, éthoxydiéthylaminophényle, dipropylaminophényle, di-n-butylaminophényle, dibenzyaminophényle, di- & -cyanéthylaminophényle, di-β-méthoxyéthylaminophényle,N-méthyl-N-éthylaminophényle, N-butyl-N-méthylaminophényle, N-méthyl-N-benzylaminophényle, N-éthyl-N-méthoxybenzylaminophényle, N-cyclohexyl-N-benzylaminophényle, N-bêta-cyanéthyl-N-benzylaminophényle, N-bêtaéthoxyéthyl-N-benzylaminophényle, N-bêta-méthoxycarbonyléthyl-N-benzylaminophényle, di-benzylamino-chlorophényle, dibenzylaminométhoxyphényle, dibenzylaminométhylphényle, N-méthyl-Nbêta-cyanéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-cyanéthylaminophényle, N-propyl-N-bêta-cyanéthylaminophényle, N-butyl-N-bêta-cyanéthylaminophényle, N-méthyl-N-bêta-méthoxycarbonyléthylaminophényle, N-méthyl-N-bêta-éthoxycarbonyléthylaminophényle, N-méthyl-Nbêta-carbamoyléthylaminophényle, N-méthyl-N-bêta-diméthylcarbamoyléthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-méthoxycarbonyléthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-éthoxycarbonyléthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-carbamoyléthylaminophényle, pipéridinophényle, pyrrolidinophényle, morpholinophényle, thiamorpholinophényle, pipérazinophényle, N-méthylpipérazinophényle, N-benzylpipérazinophényle, N-méthyl-N-phénylaminophényle, N-cyanéthyl-N-phénylaminophényle, diphénylaminophényle, N-méthyl-N-4-éthoxyphénylaminophényle, 25 N-méthyl-N-4-méthoxyphénylaminophényle, N-méthyl-N-4-méthylphénylaminophényle, N-méthyl-N-2-méthylphénylaminophényle, N-méthyl-N-cyanométhylaminophényle, N-éthyl-N-cyanométhylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-cyanéthyl- ou -N-cyanométhylaminophényle, N-méthyl-N-bêta-acétoxyéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-30 acétoxyéthylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-propoxyéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-hydroxyéthylaminophényle, N-méthyl-Nbêta-hydroxyéthylaminophényle, diméthylaminohydroxyphényle, diéthylaminohydroxyphényle, dibenzylaminohydroxyphényle, diméthylaminoacétylaminophényle, diéthylaminoacétylaminophényle, 35 N-éthyl-N-bêta-diméthylaminoéthylaminophényle, N-méthyl-N-bêtadiméthylaminoéthylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-diméthylaminoéthylaminophényle, N-bêta-cyanéthyl-N-bêta-diméthylaminoéthylaminophényle, N-bêta-méthoxycarbonyléthyl-N-bêta-diméthylaminoéthylaminophényle, N-bêta-hydroxyéthyl-N-bêta-diméthylaminoéthylaminophényle, N-bêta-méthoxyéthyl-N-bêta-diméthylaminoéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-diéthylaminoéthylaminophényle,
N-éthyl-N-bêta-dibenzylaminoéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêtapipéridinoéthylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-morpholinoéthylaminophényle, chlorure de N-éthyl-N-bêta-triméthylammonium-éthylaminophényle, chlorure de N-méthyl-N-bêta-triméthylammoniuméthylaminophényle, chlorure de N-méthyl-N-bêta-diéthylbenzylammonium-éthylaminophényle, chlorure de N-benzyl-N-bêta-diméthylbenzylammonium-éthylaminophényle, chlorure de N-éthyl-N-bêtapyridinium-éthylaminophényle, diméthylaminonaphtyle, diéthylaminonaphtyle, dibenzylaminonaphtyle, tolylméthylaminonaphtyle,
éthoxyphénylaminonaphtyle, hydroxynaphtyle, hydroxyméthoxycarbonylnaphtyle, méthoxycarbonylméthoxynaphtyle,

Les ponts X peuvent consister en groupes aliphatiques ou aromatiques et contenant des hétéroatomes; on citera par exemple des groupes alkylène éventuellement interrompus par des atomes d'oxygène, des groupes -NH- ou des atomes de soufre; des groupes phénylène, diphénylène ou naphtylène éventuellement substitués ou des groupes cycloalkylène saturés contenant éventuellement des hétéroatomes. On citera par exemple en détail, parmi les ponts X, les suivants:

$$-CH_{2}$$

15

Les anions A sont par exemple des anions organiques ou minéraux et par exemple des anions fluorure, chlorure, bromure, iodure, perchlorate, bisulfate, sulfate, disulfate, aminosulfate, nitrate, dihydrogénophosphate, hydrogénophosphate, phosphate, bicarbonate, carbonate, méthylsulfate, éthylsulfate, cyanate, thiocyanate, tétrachlorozincate, borate, tétrafluoborate, acétate, chloracétate, cyanacétate, hydroxyacétate, aminoacétate, méthylaminoacétate, di- et tri-chloracétate, 2-chloropropionate, 2-hydroxypropionate, glycolate, thioglycolate, thioacetate, phénoxyacétate, triméthylacétate, valérate, palmitate, acrylate, oxalate, malonate, crotonate, succinate, citrate, méthylène-bisthioglycolate, éthylène-bis-iminoacétate, nitrilotriacétate, fumarate, maléate, benzoate, méthylbenzoate, chlorobenzoate, dichlorobenzoate, hydroxybenzoate, aminobenzoate, phtalate, téréphtalate, indolylacétate, chlorobenzène-sulfonate, benzènesulfonate, toluène-sulfonate, biphényle-sulfonate et chlorotoluène-sulfonate.

Pour préparer les composés répondant à la formule I, on peut condenser des composés répondant à la formule II

avec des aldéhydes répondant à la formule III

A-CHC

III

ou des dérivés de ces aldéhydes, par exemple des sels d'immonium.

Les composés de formule II sont eux-mêmes obtenus par exemple par réaction de composés répondant à la formule

10

avec des composés répondant à l'une des formules

15

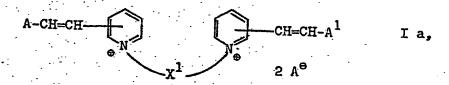
dans lesquelles Hal représente le chlore ou le brome et Tos représente le radical tolylsulfonyle.

On trouvera des détails plus complets relativement à ces réactions dans les exemples ci-après.

Les composés répondant à la formule I conviennent en particulier à l'utilisation pour la coloration du papier et également des fibres à modification anionique. Sur papier, on obtient des nuances jaunes à rouge bleuâtre possédant les solidités habituelles. Les nouveaux colorants à molécule doublée se distinguent par une haute affinité pour les pâtes de bois blanchies, c'est-à-dire que la plus grande partie du colorant monte sur le papier. Ces colorants sont donc particulièrement non polluants et économiques à l'utilisation.

Les composés répondant à la formule Ia

30



35

dans laquelle

A représente un groupe aminophényle disubstitué à l'azote, indolyle ou carbazolyle portant encore le cas échéant des

substituants chloro, méthoxy, éthoxy, méthyle ou éthyle, et $\mathbf{x}^{\mathbf{l}}$ représente

$$-(CH_{2})_{n}, -H_{2}C - CH_{2}, -CH_{2}C - CH_{2},$$

$$-(CH_{2})_{n}, -H_{2}C - CH_{2}C - CH_{2$$

10 n est un nombre de 2 à 10 et A⁰ a les significations indiquées plus haut, sont particulièrement intéressants.

Parmi les groupes aminophényle les plus appréciés, on citera par exemple les suivants :

30 n est de préférence un nombre de 3 à 6 et dans les radicaux xylylène, on apprécie tout spécialement les dérivés en para.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

35 Exemple 1

On chauffe au reflux pendant 3 heures 15 parties de pdiméthylaminobenzaldéhyde et 9 parties du composé de formule

dans 30 parties d'acide acétique à 30 %. Après refroidissement, on essore et on sèche. On obtient une poudre de colorant rouge bien soluble à l'eau, qui colore les pâtes de bois et la cellulose au sulfite blanchie en nuances rouges. Les eaux résiduaires sont peu colorées.

Le colorant à groupes méthylène actifs mis en oeuvre à la préparation a lui-même été obtenu de la manière suivante : on chauffe lentement au reflux 87,5 parties de dichlorure de p-xylylène et 93 parties de gamma-picoline dans 500 parties d'éther monométhylique de l'éthylène-glycol. Après 5 mn d'ébullition à 130°C, le sel quaternaire commence à cristalliser. On agite encore pendant 15 mn, on refroidit et on dilue par 1 litre d'acétone. On essore. On obtient 150 parties d'un produit incolore bien soluble à l'eau. Teneur en chlore : calculée : 19,6 %; trouvée : 18,6 %.

Exemple 2

On dissout à chaud 16,2 parties de N-méthyl-N-cyanométhyl-p-aminobenzaldéhyde et 9 parties du sel quaternaire de l'exemple 1 dans de l'éthanol. On ajoute 0,5 partie de pyridine et on porte au reflux pendant 1 heure. On dilue par l'acétone et on essore le précipité. Le colorant teint les pâtes de bois blanchies en nuances orangées, Taissant les eaux résiduaires pratiquement incolores.

On a formé des colorants par un mode opératoire analogue à partir des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après.

	Aldéhyde	Nu	iànce
5	CHO CHO		jaune rougeâtre
10	CHO		jaune rougeâtre
15	(с ₂ н ₅) ₂ н-Су-сно		rouge brun orangé
20	€1 сн−сно		rouge
25	CH ₂ -N-CHO		brun orangé
30	(сн ₃) ₂ н-()-сно		rouge

·	Aldéhyde	Nuance
5	(с ₂ н ₅) ₂ ч -{_>сно	rouge
10	© № — СНО	rouge
	(с ₂ н ²) ² и——сно	rouge bleuâtre
15	(сн ₃) ₃ мн ₄ с ₂ м-⟨_>-сно	orangé
20	T (
· ,	н ₅ с ₂ и-√_У-сно сн ₂ с ₆ н ₅	orangé
25	H ₅ C ₂	
	(CH ₃) ₂ NH ₄ C ₂ N-(_)-CHO	orangé
30	CH ₃ > ₂ NH ₄ C ₂ N-CHO	orangé

-	Aldéhyde	Nuance
5		
٠.	NC-С ₂ ^Н 4 (СН ₃) ₂ NH ₄ C ₂ ————————————————————————————————————	orangé
10	CHO CHO	orangé

Exemple 3

On fait bouillir pendant 2 heures 9 parties du composé de formule

25

et 12 parties de N-éthyl-N-benzyl-p-aminobenzaldéhyde dans 21 parties d'éther monométhylique de l'éthylène-glycol contenant 0,5 partie de pipéridine. On vidange le colorant liquide qui colore le papier en nuances orangées.

Le sel quaternaire mis en oeuvre a été lui-même préparé comme décrit dans l'exemple l à partir du dichlorure de p-xylylène et de l'alpha-picoline.

35

On a préparé d'autres colorants à partir des aldéhydes identifiés dans le tableau ci-après.Lorsqu'on se sert de ces produits de condensation pour colorer le papier, on obtient les nuances indiquées dans la deuxième colonne du tableau.

:

	Aldéhyde	Nuance
5	(CH ₃) ₂ N-(_)-CHO	brun orangé
10	(H ₅ C ₂) ₂ N-СУ-сно	brun
15	н ₅ с ₂ у — Су-сно (сн ₃) 3 ^{NH} 4с ₂	orangée
	н ₅ с ₂ у—⟨_у_сно	orangée
20	^{СН2С6Н5}	orangée
25	(CH ₅) ₂ NH ₄ C ₂ CHO	
30	CHO C ₂ H ₅	jaune
	СНО	jaune

	.Aldéhyde	Nuance
	(сн ₃)2н -{}сно	rouge
5	(с ₂ н ₅) ₂ н-Су-сно	rouge
10	CHO CHO	brun
		1

Exemple 4

On dissout dans l'éthanol 9 parties du sel quaternaire répondant à la formule

et 16,2 parties de N-méthyl-N-cyanométhyl-p-aminobenzaldéhyde et après addition de 0,5 ml de pyridine, on fait bouillir 2 heures. Après dilution à l'acétone, essorage et séchage, on obtient 25 parties du colorant (fondant à 110-112°C, déc.), qui colore les pâtes de bois et la cellulose au sulfite blanchie en nuances orangées. Les eaux résiduaires sont à peine colorées.

Le composant à groupes méthylène actifs a été lui-même obtenu par réaction de quantités équimoléculaires de dichlorure d'o-xylylène et d'alpha-picoline dans l'éther monométhylique de l'éthylène-glycol. Il fond à 245°C (déc.); rendement : 70 %; teneur en chlore : calculée : 19,6 %; trouvée : 19 %.

Lorsqu'on part de l'aldéhyde de l'exemple 1 ou de ceux de l'exemple 3, on obtient des colorants pour papiers qui possèdent des propriétés analogues.

Exemple 5

10

$$(cH_3)_2N - CH = CH \oplus N \oplus CH = CH - CH_3)_2$$

$$cH_2CH_2 - CH_2CH_2$$

$$CH_3CH_2 - CH_2CH_2$$

15

On fait bouillir au reflux pendant 1 heure 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde et 20,1 parties du sel quaternaire répondant à la formule

- 20

dans 50 parties d'éthylglycol en catalysant par la pipéridine. Après refroidissement, on essore le précipité, on le lave au méthanol et on le sèche.

On obtient 20 parties d'un colorant qui teint le papier en nuances orangées. Le sel quaternaire mis en oeuvre a été préparé de la manière suivante : on fait bouillir au reflux pendant 5 heures 34 parties d'alpha-picoline et 43 parties de 1,4-dibromobutane dans 100 parties d'éther monométhylique de l'éthylène-glycol. Après refroidissement, on dilue à l'acétone et on essore. On obtient 64 parties d'une substance hydrosoluble fondant à 254-256°C.

35

30

On a préparé à partir des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après d'autres colorants donnant les nuances indiquées dans la deuxième colonne du tableau.

	Ald hyde	Nuance
	(c ₂ H ₅) ₂ H-(_)-CHO	orangée
	EI CHO	jaune
	CHO CHO	jaune
	(с ₂ н ₅) ₂ н-Су-сно	rouge orangé
	CH ₃) ₃ N-C ₂ H ₄ -N-CHO CH ₃) ₃ N-C ₂ H ₄ -N-CHO CH ₃) ₂ N-C H -N-CN-CHO CH ₂ C ₆ H ₅	jaune jaune
• •	(сн ₃) ₂ н-с ₂ н ₄ -н-С	jaune
٠.	HC-CH ₂ -H-()-CHO	jaune

On obtient des colorants possédant des propriétés techniques analogues à l'utilisation en partant des sels quaternaires ci-après :

Exemple 6

10

On fait bouillir au reflux pendant 5 mm 20 parties du composé à groupes méthylène actifs répondant à la formule

20

et 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde dans 50 parties d'éthylène-glycol contenant un peu de pipéridine. Après refroidissement, on essore. On obtient 20 parties d'un produit fondant 25 à 297-299°C et qui colore le papier dans la masse en nuances rouges en laissant des eaux résiduaires peu colorées.

On obtient des colorants analogues en partant des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après.

30

35

	Aldéhyde	Nuance
5		
	(с ₂ н ₅) ₂ н-СУ-сно	rouge
	C6H5-CH2	brun-rouge
10	CHO	12.000
		jaune
15		
	OTC CHO	jaune rougeâtre
20	C ₂ H ₅	
	(H ₅ C ₂) ₂ H-()-CHO	rouge bleuâtre
25	$(CH_3)_{3}^{\bigoplus_{N-C_2H_4-N-C_2H_5}} C_{2}^{\bigoplus_{N-C_2H_5}}$	orangée
	C6H5CH2-N-C2H4-N-CHO CH3 C2H5 CH3 CH3 C2H5	orangée
3.0	² C ₂ ^H 5	
	(сн ₃) ₂ м-с ₂ н ₄ -м-Сно с ₂ н ₅	orangée
35 .	NC-CH ₂ -N-()-CEO	jaune
	CH ₃	Jame

On obtient des colorants possédant des propriétés analogues lorsque, pour la quaternisation de la gamma-picoline, on utilise les composés ci-après :

Exemple 7

10

$$(CH_{3})_{2}N-C_{2}H_{4}-N-CH=CH-CH-CH_{3}CH=CH_{2}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$CH_{3}CH=CH-CH-CH_{3}CH=CH_{4}-N-CH=CH-CH_{4}$$

$$CH_{3}CH=CH-CH+CH_{4}-CH=CH_{4}$$

$$C_{2}H_{5}$$

On fait bouillir pendant 3 heures au reflux 7,8 parties du composé de formule

CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₃ 2 C1
$$\Theta$$

et 11 parties de N-éthyl-N-bêta-diméthylaminoéthyl-p-aminobenzaldéhyde dans 50 parties d'éthanol contenant 1 ml de pyridine. On vidange le colorant liquide qui teint le papier en nuances rouges.

Exemple 8

On chauffe un court moment au reflux 20,7 parties de 2-méthoxy-4-diéthylamino-benzaldéhyde, 18,7 parties du sel quaternaire répondant à la formule

CH₃
$$\bigoplus_{i=1}^{N}$$
 $\bigoplus_{i=1}^{N}$ $\bigoplus_{i=1}^{$

10 et 40 parties d'éthylglycol en présence de 2 parties de pipéridine. On refroidit et on purifie le colorant par trituration avec de l'acétone.

Rendement : 14 parties d'un colorant fondant à 295°C (déc.) et qui donne sur papier une nuance rouge-bleuâtre.

On a préparé des colorants analogues à partir des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après :

	Aldéhyde	Nuance
20	сно •	jaune
25	CHO C ₂ H ₅	jaune rougeâtre
30	H ₅ C ₂ -N-⟨)-CH=0 ⊕ (CH ₃) ₂ N-H ₄ C ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	orangée
35		
	H ₅ C ₂ -N-(_)-CHO (CH ₃) ₂ N-C ₂ H ₄	orangée

Exemple 9

$$(\operatorname{CH}_3)_2 \operatorname{N} - (\operatorname{CH}_2 \operatorname{CH}_2 \operatorname{CH}_2 \operatorname{CH}_2 - \operatorname{H}_2 \operatorname{CH}_2 - \operatorname{H}_2 \operatorname{CH}_2 - \operatorname{H}_2 \operatorname{CH}_2 \operatorname{CH}_3)_2 \qquad 2 \operatorname{Br} \stackrel{\textstyle \bigcirc}{=}$$

On fait bouillir pendant 1 heure 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde et 18,7 parties du composé de formule

$$CH_{3} - C_{2}H_{4} - C_{2}H_{4} - C_{3} - CH_{3}$$

dans 40 parties d'éthylène-glycol en présence de 2 parties de pipéridine. On essore, on lave à l'alcool et on sèche. Rendement : 15 parties d'un colorant qui teint le papier en nuances rougebleuâtre.

On a obtenu des résultats analogues avec les aldéhydes énumérés dans la première colonne du tableau ci-après :

20. l	Aldéhyde	Nuance
	(с ₂ н ₅) ₂ н-(_)-сно	rouge bleuâtre
25	^{Н₅С₂} н—(_)—сно с ₆ Н ₅ -Н ₂ С с1	rouge
30	(CH ₃) ² H - CH ₃	brun
35	CHO CHO	jaune rougeâtre
	C ₂ H ₅	orangée

orangée

rouge jaunātre

rouge

Exemple 10

25

On fait bouillir au reflux pendant 3 heures 11 parties du sel quaternaire répondant à la formule

CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-HCD-CH₃ 2 Cl.
$$\Theta$$

et 9 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde dans 50 parties 30 d'éthanol contenant 1 partie de pipéridine. On coule ensuite dans 500 parties d'acétone et on essore.

Rendement: 13 parties du colorant fondant à 230-232°C.

Ce composé colore la pâte de bois et la cellulose au sulfite blanchie en nuances rouges. Avec les deux matières, la montée du colorant est complète.

Le sel quaternaire mis en oeuvre a été préparé de la manière suivante : on chauffe lentement à 80-90°C 126 parties de 4,4'-bis-chlorométhyl-biphényle et 93 parties de gamma-picoline

dans 200 parties d'éther monométhylique de l'éthylène-glycol. La température monte rapidement, et il faut couper le chauffage. Lorsque la réaction exothermique s'est calmée, on fait bouillir encore 2 heures au reflux, on refroidit et on dilue par 1.500 parties d'acétone. On essore et on lave à l'acétone. Rendement : 126 parties d'un composé fondant à 306-308°C.

On a préparé d'autres colorants à partir des aldéhydes identifiés ci-après :

Aldéhyde Nuance

(CH₃)₂N-C-CHO

rouge

15

NCCH₂N-CHO brun-jaune

CH₃

CHO jaune

25

CHO brun-jaune

A partir des aldéhydes de l'exemple 2, on peut préparer d'autres colorants possédant une bonne substantivité en utilisant les sels quaternaires ci-après;

35 CH₃
$$\bigoplus_{CH_2}^{\bullet}$$
 CH₃ $\bigoplus_{CH_2}^{\bullet}$ CH₃

REVENDICATIONS

1.- Colorants méthiniques répondant à la formule générale

dans laquelle

- 10 les symboles A représentent des groupes aryle ou hétéroaryle identiques ou différents,
 - A représente un anion,
 - R représente l'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle, et
 - X représente un pont, les groupes méthine étant fixés en
- 15 position alpha ou gamma.
 - 2.- Colorants selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule

20
$$A^1$$
-CH=CH- A^1 Ia,

dans laquelle

35

représente un groupe aminophényle disubstitué à l'azote, indolyle ou carbazolyle, portant en outre éventuellement des
substituants chloro, méthoxy, éthoxy, méthyle ou éthyle,
x¹ représente

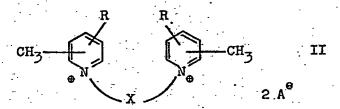
$$_{30}$$
 - $(CH_2)_n$ -, $_{-H_2}C$ $-CH_2$, $-CH_2$

n est un nombre de 2 à 10, et

10

 $\mathtt{A}^{oldsymbol{ heta}}$ a la signification indiquée dans la revendication l.

3.- Procédé de préparation des colorants selon la revendication 1, ce procédé se caractérisant en ce que l'on condense 5 des composés répondant à la formule II



avec des aldéhydes répondant à la formule III

A - CHO III

15 ou des dérivés de ces aldéhydes, par exemple des sels d'immonium.
4.- Utilisation des composés selon la revendication l
pour la teinture du papier et des fibres à modification anionique.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.